

DERWENT-ACC-NO: 1967-08027G  
DERWENT-WEEK: 196800  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multi-nutrient fertilizers

PATENT-ASSIGNEE: FISON'S FERTILIZERS LTD[FISO]

PRIORITY-DATA: 1959GB-0021601 (June 24, 1959)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 1233418 B		N/A
000	N/A	
NL 253027 B		N/A
000	N/A	

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1233418B

BASIC-ABSTRACT: Continuous process for producing multi-nutrient fertilizers.

Agricultural fertilizers contng. K, N and P.

This process differs from of G8026 only in the reaction temp. and the sulphate concn.

By decompn. of phosphate rock with 40-80% HNO<sub>3</sub>; addn. of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to the decomposd soln., continuous removal of the reaction mixture from the reaction vessel and treatment as follows:-

1. Sepn. of pptd. CaSO<sub>4</sub> from the reaction soln.
2. Neutralisation with NH<sub>3</sub> (pref.) or the like, e.g. KOH.
3. Granulation and drying of the neutralised product.

The K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is added to give a sol. sulphate concn. of 0.5-8%, and the temp. is maintained at 90-140 deg.,.

22 June 1960

The reaction period is 30 min. and the SO<sub>4</sub> concn. 0.8%.  
The reaction mixture  
continuously leaving the vessel is filtered on a band  
filter to remove CaSO<sub>4</sub>  
and to the filtrate is added 57% HNO<sub>3</sub> (150 pts./hr.)  
followed by anhyd. NH<sub>3</sub> (57  
pts./hr.), whereby, after granulation and drying, a mass  
contng. NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,  
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub> is obtd.

TITLE-TERMS:  
MULTI NUTRIENT FERTILISER

DERWENT-CLASS: C00

CPI-CODES: C05-A01A; C05-B02A; C05-C01; C05-C02; C12-N09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M0 \*01\*

Fragmentation Code

A119 C500 C510 A100 A111 A940 A950 A980 C720 C730

B115 B215 B701 B713 N000 N100 M431 P111 P112 R003

M900

Chemical Indexing M0 \*02\*

Fragmentation Code

A119 C500 C510 A100 A111 A940 A950 A980 C720 C730

B115 B215 B701 B713 N000 N100 M431 P111 P112 R003

M900



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 233 418

Int. Cl.: C 0  
C 05 c; C 05 d

Deutsche Kl.: 16 - 5

Nummer: 1 233 418  
Aktenzeichen: F 31476 IV a/16  
Anmeldetag: 22. Juni 1960  
Auslegungstag: 2. Februar 1967

### 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Düngemitteln, bei der die Rohphosphate od. dgl. mit Salpetersäure, gegebenenfalls unter Mitverwendung anderer Säuren, aufgeschlossen werden.

Bei derartigen Verfahren besteht eines der erzeugten Salze aus Calciumnitrat, das jedoch, da es stark hygroskopisch ist, für die Herstellung von Mischdüngern in der Regel ungeeignet ist. Es ist zwar bekannt, daß das Calciumnitrat mit Kaliumsulfat umgesetzt werden kann, wodurch Calciumsulfat und Kaliumnitrat gebildet werden. Bei dem Zusatz von Kaliumsulfat zu dem Säureaufschlußprodukt der Rohphosphate mit Salpetersäure verläuft jedoch die Reaktion nicht in einfacher Weise, sondern es werden häufig Calcium-Kalium-Doppelsulfate gebildet. Diese Doppelsalze sind aber in Wasser unlöslich, und ihre Bildung macht das ganze Verfahren unwirtschaftlich. Bei der Durchführung dieses Verfahrens bestehen die Niederschläge, die gebildet werden können, aus Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Hemihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), Pentasalz ( $5\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und Syngenit ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Auf Grund der Bildung dieser unlöslichen Niederschläge geht also ein nicht unbeträchtlicher Teil des Kaliums für den gewünschten Zweck verloren, wodurch natürlich der Wert des hergestellten Düngemittels in starkem Maße herabgesetzt wird.

Es ist bekannt, Aufschlußverfahren von Rohphosphat oder Phosphatgesteinen mit Salpetersäure bei niedrigeren Temperaturen, z. B. zwischen 80 und 95°C bzw. 80 und 100°C oder bei ähnlichen Temperaturen, vorzunehmen. Da aber die Bildung von komplexen Kalium-Calcium-Doppelsalzen nur dann verhindert wird, wenn bei den verwendeten Temperaturen erfindungsgemäß ein bestimmter Konzentrationsbereich von löslichem Sulfat, nämlich 0,5 bis 8%, eingehalten wird, ist auch bei diesen bekannten Verfahren mit einer Doppelsalzbildung und somit mit dem Auftreten der oben angegebenen Nachteile zu rechnen.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist nun ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mehrnährstoffdüngemitteln, bei dem die oben angegebenen Nachteile nicht auftreten und auch die Bildung von Kalium-Calcium-Doppelsalzen vermieden wird. Dafür ist es notwendig, sowohl eine bestimmte Konzentration an löslichem Sulfat einzuhalten als auch in einem bestimmten Temperaturbereich zu arbeiten. Der dann gebildete unlösliche Niederschlag des Calciums besteht dann praktisch vollständig aus Anhydrit.

Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Mehrnährstoffdüngemitteln durch

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mehrnährstoffdüngemitteln

Anmelder:

Fisons Fertilizers Limited, Felixstowe, Suffolk (Großbritannien)

Vertreter:

Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,  
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg  
und Dr. V. Schmied-Kowarzik, Patentanwälte,  
Frankfurt/M., Große Eschenheimer Str. 39

Als Erfinder benannt:

Geoffrey George Brown, Woodbridge, Suffolk;  
Roy Geoffrey Wilson, Ipswich, Suffolk  
(Großbritannien)

Beanspruchte Priorität:

Großbritannien vom 24. Juni 1959 (21 601) --

### 2

Aufschluß von Rohphosphaten mit etwa 40- bis 80gewichtssprozentiger Salpetersäure in Rührbehältern, Zusatz von Kaliumsulfat zu der erhaltenen Aufschlußlösung und fortlaufende Abziehung des Reaktionsproduktes aus dem Reaktionsbehälter sowie gegebenenfalls Abtrennung des ausgefallenen Calciumsulfats von der Reaktionslösung, Neutralisierung derselben mit insbesondere Ammoniak, Granulierung und Trocknung des neutralisierten Produktes ist nun dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumsulfat der Rohphosphataufschlußlösung in solchen Mengen und mit solcher Geschwindigkeit zugesetzt wird, daß in der Aufschlußlösung eine lösliche Sulfatkonzentration von 0,5 bis 8%, insbesondere 1 bis 3%, aufrechterhalten wird und hierbei Reaktionstemperaturen von 90 bis 140°C, insbesondere von 120°C, eingehalten werden.

Wenn nur ein niedrigprozentiges Düngemittel erwünscht ist, so kann das Anhydrit im Düngemittel belassen werden. Falls jedoch ein hochprozentiges Düngemittel hergestellt werden soll, so muß das ausgefallene Calciumsulfat entfernt werden. Das Düngemittel kann unter Umständen auch in der Form des sauren Reaktionsproduktes benutzt werden. Im allgemeinen wird jedoch die Herstellung eines festen

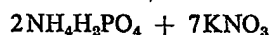
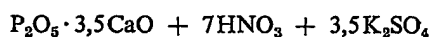
praktisch neutralen Produktes angestrebt, und das Produkt muß daher mit einem Neutralisierungsmittel, wie z. B. Ammoniak oder Kaliumhydroxyd, behandelt werden.

Das erhaltene Produkt kann getrocknet und/oder granuliert werden.

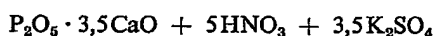
Das erfindungsgemäße Verfahren in der Ausführungsform, nach der das ausgefällte Calciumsulfat entfernt und das Reaktionsprodukt neutralisiert wird, führt zur Gewinnung eines hochwertigen, nicht-hygroscopischen Mischdüngers, der die Elemente Stickstoff, Phosphor und Kalium enthält und chloridfrei ist.

Das benutzte Neutralisierungsmittel besteht vorzugsweise aus Ammoniak oder einer ammonisierenden Lösung, da diese Stoffe die billigsten Stickstoffquellen sind. Falls erwünscht, können jedoch auch andere Neutralisierungsmittel, wie Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd, benutzt werden.

In seiner einfachsten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren durch die folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



oder unter Verwendung von weniger Salpetersäure:



In letzterem Falle ist das erhaltene Produkt nur unwesentlich sauer, so daß gegebenenfalls die Ammonisierung wegfallen kann. Falls es erwünscht ist, die N : P : K-Verhältnisse zu ändern, so können zu diesem Zweck beispielsweise Salpetersäure, Phosphorsäure oder Kaliumsalze zugesetzt und dann die Ammonisierung durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens brauchen die Reaktionen nicht genau der oben angegebenen Formel zu folgen: Beispielsweise kann bei der Ammonisierung ein Gemisch aus Mono- und Diammoniumphosphaten erhalten werden. Auch kann die Menge des Neutralisierungsmittels größer oder kleiner sein, als sie oben angegeben ist.

Das Verfahren kann durchgeführt werden, indem das Rohprodukt oder Phosphatgestein zunächst mit Salpetersäure aufgeschlossen und dann dem erhaltenen Produkt das Sulfat zugesetzt wird. Nach der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch das Rohprodukt, die Salpetersäure und das Sulfat gleichzeitig zur Reaktion eingesetzt.

Das vorliegende Verfahren kann nicht als absatzweises Verfahren durchgeführt werden.

Wird Salpetersäure allein benutzt, so wird sie vorzugsweise in Mengen verwendet, die über die molaren Erfordernisse von 5 Mol je Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rohphosphat oder Phosphatgestein hinausgehen. Diese Menge der benutzten Säure soll zweckmäßig 5 bis 15 Mol je Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rohphosphat betragen. Bei Verwendung

überschüssiger Salpetersäure enthält das Produkt auch Ammoniumnitrat und, falls erwünscht, kann ein Teil dieses Überschusses auch später im Verfahren nach der Filtration zugesetzt werden. Das Rohphosphat kann auch mit einem Gemisch von Säuren, bestehend aus Salpetersäure und Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure, aufgeschlossen werden. Bei Verwendung von Säuregemischen kann die Menge der Salpetersäure gegebenenfalls auch verringert werden, vorausgesetzt jedoch, daß die Gesamtazidität der gemischten Säure 5 Mol Salpetersäure je Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rohphosphat entspricht oder größer ist. Die Salpetersäurekomponente des Säuregemisches soll jedoch nicht weniger als 3 Mol je Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rohphosphat betragen.

Werden Säuregemische in der Säureaufschlußstufe benutzt, so wird Salpetersäure mit oder ohne Schwefelsäure immer in der Aufschlußstufe verwendet. Wird Schwefelsäure mitbenutzt, so wird diese vorzugsweise vor der Filtrationsstufe zugesetzt. Andere Säuren können unmittelbar nach der Filtrationsstufe zugesetzt werden, und sie können miteinander gemischt oder nacheinander zugesetzt werden.

Wenn so beispielsweise ein Gemisch aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure benutzt wird, so kann es zweckmäßig sein, das Rohphosphat zuerst mit der Schwefelsäure und der Salpetersäure zu behandeln und nach der Filtrationsstufe die Phosphorsäure zuzusetzen. Andererseits kann ein Teil der Salpetersäure zum Aufschluß des Rohphosphates zusammen mit den anderen Säuren benutzt und der Rest dann später zugesetzt werden. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Säuren werden vorzugsweise in Form der handelsüblichen konzentrierten Säuren benutzt. So wird die Salpetersäure in einer Konzentration von 40 bis 80%, beispielsweise in einer Konzentration von etwa 57%, benutzt. Die Schwefelsäure wird zweckmäßig in einer Konzentration von 50 bis 100%, beispielsweise einer Konzentration von etwa 96%, benutzt, und wird Phosphorsäure mitbenutzt, so soll diese zweckmäßig eine Konzentration von 50 bis 70%, beispielsweise eine solche von etwa 60% (ausgedrückt als  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), besitzen.

Die erfindungsgemäß zu verarbeitenden Rohphosphate können aus irgendeinem der üblicherweise benutzten natürlichen Phosphate bestehen, wie beispielsweise dem Calciumrohphosphat, das z. B. aus Marokko, Rhodesien, Florida, verschiedenen pazifischen Inseln, Uganda, Palabora und Kola erhalten wird. Das Rohphosphat wird zweckmäßig nicht fein zermahlen und besitzt eine Teilchengröße von etwa 1,5 mm oder darunter.

Beim Zusatz des Kaliumsulfates muß die Konzentration des löslichen Sulfats in der flüssigen Phase im Bereich von 0,5 bis 8,0% liegen und vorzugsweise etwa 1 bis 3% Sulfat betragen, und die Reaktionstemperatur muß im Bereich von 90 bis 140°C liegen und vorzugsweise 120°C betragen, so daß das Calciumsulfat als Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) gefällt wird. Wird bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 105°C gearbeitet, so wird ein Teil des Calciumsulfates auch als Gips ausgefällt.

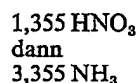
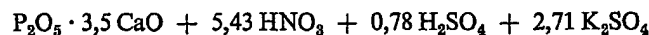
Der Gehalt des löslichen Sulfates kann in dem erforderlichen Bereich zweckmäßig aufrechterhalten werden, indem eine Vorrichtung aus Reaktionsgefäßen mit ständig umlaufenden Rührwerken oder eine ähnlich wirkende Vorrichtung benutzt wird.

Die mit Rührwerken versehene Reaktionsvorrichtung kann aus einem Behälter oder mehreren Behältern bestehen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Verfahren unter Verwendung einer Vorrichtung aus mehreren Reaktionsbehältern, vorzugsweise drei Behältern, durchzuführen. Bei Verwendung einer Reaktionsvorrichtung mit mehreren Behältern fließt das Reaktionsgemisch nacheinander durch die Behälter.

Bei einer Vorrichtung mit mehreren Reaktionsbehältern kann das Rohphosphat und ein Teil der Salpeter- und Phosphorsäure oder deren gesamte Menge dem ersten Behälter zugesetzt werden.

Das Kaliumsulfat und die Schwefelsäure können entweder nur dem ersten Behälter oder einem oder mehreren der folgenden Behälter je nach dem Ablauf der Reaktion zugesetzt werden. Eine gute Durchführung ist jedoch in allen Teilen der Reaktionsanlage wesentlich, damit örtlich hohe Konzentrationen an löslichem Sulfat vermieden werden.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von Säure mit dem Rohphosphat werden Calciumionen in Freiheit gesetzt, und diese reagieren mit den Sulfationen unter Bildung von Calciumsulfat, das ausgefällt wird. Infolgedessen stellt die Konzentration des löslichen Sulfates in der flüssigen Phase die verfügbaren Sulfationen dar, die im Überschuß zu den verfügbaren Calciumionen vorhanden sind. Um die Konzentration des löslichen Sulfates innerhalb der vorgeschriebenen Grenzwerte von 0,5 bis 8% zu halten, darf daher die Geschwindigkeit der Zufuhr von Sulfationen nicht wesentlich über die Geschwindigkeit der durch den Säureaufschluß des Rohphosphates bewirkten Bildung von Calciumionen in dem Reaktionsgemisch hinausgehen.



In der gleichaltrigen Patentanmeldung F 31475 IVa/16 des gleichen Erfinders wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mehrnährstoffdüngemitteln durch Aufschluß von Rohphosphaten mit etwa 40- bis 80gewichtsprozentiger Salpetersäure in Rührbehältern, Zusatz von Kaliumsulfat zu der Aufschlußlösung, fortlaufende Abziehung der Reaktionslösung aus dem Aufschlußbehälter und gegebenenfalls folgende Verfahrensstufen: Abtrennung des ausgefallenen Calciumsulfats von der Aufschlußlösung, Neutralisierung derselben mit Ammoniak od. dgl., Granulierung und Trocknung der neutralisierten Masse beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kaliumsulfat der salpetersauren Rohphosphataufschlußlösung in solchen Mengen und mit solcher Geschwindigkeit zugesetzt wird, daß in der Lösung eine lösliche Sulfatkonzentration von 0,5 bis 4%, insbesondere 1 bis 1,5%, aufrechterhalten wird, und hierbei Reaktionstemperaturen von 60 bis 90°C, insbesondere von 80°C, eingehalten werden. Durch

Im allgemeinen verläuft der Säureaufschluß des Rohphosphates schnell, und in diesen Fällen kann die die Gesamtmenge des erforderlichen Sulfates der ersten Stufe des Verfahrens zugesetzt werden. In den Fällen, in denen jedoch der Säureaufschluß des Rohphosphates langsam verläuft, muß die Sulfatzufuhr entsprechend einreguliert werden.

Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Vorrichtung kann über einen weiten Bereich schwanken und beispielsweise 30 Minuten bis 2 Stunden betragen, jedoch wird sie vorzugsweise auf etwa 1 Stunde bemessen.

Die gesamte Sulfatmenge, und zwar gleichgültig, ob sie als Kaliumsulfat oder in Form von Schwefelsäure vorliegt, soll zweckmäßig nicht mehr als etwa 3,5 Mol je Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rohphosphat betragen, und die Menge Kaliumsulfat soll nicht weniger als etwa 0,5 Mol je Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rohphosphat betragen.

Falls erwünscht, kann das Verfahren auch unter Rückführung des anfallenden flüssigen Produktes und/oder der Waschlösungen aus der Filtrationsstufe des Calciumsulfates durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß benutzten Reaktionsmittel können so einreguliert werden, daß ein Düngemittel jeder gewünschten Zusammensetzung erhalten wird. So kann z. B. ein Düngemittel, das je 100 Einheiten 58 Einheiten Pflanzennährstoffe in einem Verhältnis  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$  von 15,25 : 15,25 : 27,5 enthält, erhalten werden, indem Rohphosphat mit Salpetersäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumsulfat in der oben beschriebenen Weise umgesetzt, das Calciumsulfat abfiltriert, weitere Mengen Salpetersäure zugesetzt und dann nach den folgenden Gleichungen ammonisiert wird:

dieses Verfahren wird das gleiche Problem gelöst, das in der vorliegenden Erfindung gelöst werden soll. Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren liegt im wesentlichen in den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Sulfatkonzentrationen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Die angeführten Prozentsätze sind Gewichtsprozente, wenn nichts anderes angegeben worden ist.

#### Beispiel 1

425 Teile Rohphosphat aus Marokko (33,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 50,3%  $\text{CaO}$ ) wurden je Stunde fortlaufend mit 600 Teilen 57%iger Salpetersäure je Stunde und 80 Teilen 96%iger Schwefelsäure je Stunde sowie 473 Teilen Kaliumsulfat und 250 Teilen Wasser je Stunde bei 120°C umgesetzt. Die Reaktion wurde in einem mit Rührwerk ausgestatteten Reaktionsgefäß durchgeführt, aus welchem das Produkt durch Über-

lauf abgezogen wurde. Die Verweilzeit betrug 30 Minuten und die  $\text{SO}_4$ -Konzentration 0,8%. Das aus dem Behälter abgezogene Produkt wurde auf einem Bandfilter filtriert, um das ausgefällte Calciumsulfat zu entfernen, worauf dem Filtrat je Stunde 150 Teile 57%ige Salpetersäure zugesetzt wurden. Diesem Filtrat wurden auch 57 Teile wasserfreies Ammoniak je Stunde zugesetzt, wodurch nach dem Granulieren und Trocknen ein Düngemittel erhalten wurde, das Monoammoniumphosphat, Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat enthielt.

Dieses Düngemittel, das 5% Verunreinigungen aufweist, enthielt je 100 Teile 58 Einheiten Pflanzennährstoffe, und das Verhältnis von  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$  betrug nach der Analyse 15,25:15,25:27,5. Das gefällte Calciumsulfat war nahezu frei von Syngenit und Pentasalz.

### Beispiel 2

Von einem Rohphosphat aus Marokko (33,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 50,3%  $\text{CaO}$ ) wurden fortlaufend je Stunde 425 Teile mit stündlich 334 Teilen 57%iger Salpetersäure, 203 Teilen 96%iger Schwefelsäure, 263 Teilen Kaliumsulfat und 300 Teilen Wasser bei 120°C umgesetzt. Die Reaktion wurde in einem mit Rührwerk ausgestatteten Reaktionsbehälter durchgeführt, aus welchem das Produkt durch Überlauf abgezogen wurde. Die Verweilzeit betrug 1½ Stunden und die  $\text{SO}_4$ -Konzentration 1,4%. Das fortlaufend abgezogene flüssige Produkt wurde zwecks Abscheidung des ausgefällten Calciumsulfats unter Verwendung eines Bandfilters filtriert, und dem Filtrat wurden dann je Stunde 508 Teile 57%ige Salpetersäure zugesetzt. Je Stunde wurden dem Filtrat auch 129 Teile Ammoniak zugesetzt. Nach dem Granulieren und Trocknen wurde ein Düngemittel erhalten, das Mono- und Diammoniumphosphat, Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat enthielt.

Das Endprodukt enthielt 51 Einheiten Pflanzennährstoffe in einem  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnis von 3:2:2, entsprechend der Analyse 22:14,5:14,5. Das gefällte Calciumsulfat war praktisch frei von Syngenit und Pentasalz.

### Beispiel 3

In den ersten Behälter einer Reaktionsanlage, die aus drei mit Rührwerken ausgestatteten Behältern bestand und auf 120°C gehalten wurde, wurden mit einer Verweilzeit von 20 Minuten in jedem Behälter je Stunde 410 Teile ungemahlenes Rohphosphat aus Florida (34,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 48%  $\text{CaO}$ ) einer solchen Teilchengröße, daß es durch ein 16-Maschen-Sieb (britischer Standard) hindurchging, zugesetzt. Dem ersten Behälter wurden je Stunde auch 278 Teile 70%ige Schwefelsäure, 334 Teile 57%ige Salpetersäure, 176 Teile Kaliumsulfat und 250 Teile Wasser zugesetzt. Dem zweiten Behälter wurden je Stunde 87 Teile Kaliumsulfat zugesetzt. Die Konzentration des löslichen Sulfats in der wäßrigen Phase wurde auf 1,1% gehalten.

Nach dem Abfluß durch Überlauf aus dem dritten Behälter wurde die Aufschlämmung filtriert, um das Calciumsulfat zu entfernen, worauf dem Filtrat je Stunde 283 Teile 57%ige Salpetersäure zugesetzt

wurden. Darauf wurde je Stunde Ammoniak in einer Menge von 77 Teilen zugesetzt.

Nach dem Granulieren und Trocknen wurde ein Düngemittel mit einem  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1:1:1 erhalten, das etwa 55 Pflanzennährstoffeinheiten im Verhältnis von 18,25:18,25:18,25 enthielt. Das ausgefällte Calciumsulfat war praktisch frei von Syngenit und Pentasalz.

### Beispiel 4

Marokkophosphat (33,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) wurde je Stunde in einer Menge entsprechend 100 Teilen  $\text{P}_2\text{O}_5$  fortlaufend je Stunde mit 277,5 Teilen Kaliumsulfat, 88,3 Teilen 98%iger Schwefelsäure, 304 Teilen 66%iger Salpetersäure und 600 Teilen zurückgeführter Filterwaschwässer und Rückgut bei 130°C umgesetzt. Während dieser fortlaufenden Säureaufschlußreaktion wurde die Sulfatkonzentration der flüssigen Phase auf 2,0 Gewichtsprozent  $\text{SO}_4$  eingestellt.

Das ausgefällte Anhydrit wurde auf einem umlaufenden Bandfilter abfiltriert, und dem Filtrat wurden dann fortlaufend je Stunde 121,5 Teile 66%ige Salpetersäure und 45,7 Teile wasserfreies Ammoniak zugesetzt, so daß nach dem Granulieren und Trocknen ein Düngemittel erhalten wurde, das 56 Einheiten Pflanzennährstoffe enthielt, und zwar in einem Verhältnis  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$  von 16:16:24. Der Filterkuchen wurde mit Wasser gewaschen, und die Washwässer wurden in das Verfahren zurückgeführt.

Das ausgefällte Calciumsulfat bestand im wesentlichen aus Anhydrit.

### Beispiel 5

Floridaphosphat (33,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) wurde je Stunde in einer Menge entsprechend 100 Teilen  $\text{P}_2\text{O}_5$  fortlaufend je Stunde mit 277,5 Teilen Kaliumsulfat, 101,3 Teilen 98%iger Schwefelsäure, 304 Teilen 66%iger Salpetersäure und 600 Teilen zurückgeführter Filterwaschwässer und Rückgut bei 105°C umgesetzt. Während dieser fortlaufenden Säureaufschlußreaktion wurde die Sulfatkonzentration der flüssigen Phase auf 6,0 Gewichtsprozent  $\text{SO}_4$  einreguliert.

Das ausgefällte Anhydrit wurde auf einem umlaufenden Filter abfiltriert, worauf dem Filtrat je Stunde 121,5 Teile 66%ige Salpetersäure und 45,7 Teile wasserfreies Ammoniak zugesetzt wurden, wodurch nach dem Granulieren und Trocknen ein Düngemittel erhalten wurde, das 56 Einheiten Pflanzennährstoffe in einem Verhältnis  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$  von 16:16:24 enthielt. Der Filterkuchen wurde mit Wasser gewaschen, und die Washwässer wurden in das Verfahren zurückgeführt. Das ausgefällte Calciumsulfat lag im wesentlichen in Form von Anhydrit vor.

Zum Vergleich wurde Floridaphosphat (33,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) je Stunde in einer Menge entsprechend 100 Teilen  $\text{P}_2\text{O}_5$  je Stunde fortlaufend mit 277,5 Teilen Kaliumsulfat, 96,3 Teilen 98%iger Schwefelsäure, 304 Teilen 66%iger Salpetersäure und 600 Teilen zurückgeführter Filterwaschwässer bei 55°C umgesetzt. Die Sulfatkonzentration der flüssigen Phase wurde auf 1,9 Gewichtsprozent Sulfat gehalten. Die nach dem Filter überfließende Aufschlämmung enthielt Calciumsulfat in Form von Pentasalz und Syngenit, so daß bei dieser Arbeitsweise wesentliche Verluste an Kalium eintreten.

## Beispiel 6

Ungemahlenes Marokkophosphat (33,4%  $P_2O_5$ ; Teilchengröße 16-Maschen-Sieb) wurde je Stunde in einer Menge entsprechend 100 Teilen  $P_2O_5$  dem ersten von drei Rührbehältern einer mit Überlauf arbeitenden Reaktionsanlage, die auf 120°C gehalten wurde, mit einer Verweilzeit von 20 Minuten in jedem Behälter zugeführt. Dem ersten Behälter wurden auch je Stunde 190 Teile Kaliumsulfat, 96,3 Teile 98%iger Schwefelsäure und 304 Teile 66%iger Salpetersäure sowie 60 Teile Filterwaschwässer und Rückgut zugesetzt. Dem zweiten Behälter wurden je Stunde 87,5 Teile Kaliumsulfat zugesetzt. Die Sulfatkonzentration der flüssigen Phase wurde auf 4 Gewichtsprozent Sulfat einreguliert.

Nach dem Abfluß aus dem dritten Behälter wurde das ausgefällte Calciumsulfat auf einem umlaufenden Filter abfiltriert, und dem Filtrat wurden dann je Stunde 121,5 Teile 66%iger Salpetersäure und 45,7 Teile wasserfreies Ammoniak zugesetzt, so daß nach dem Granulieren und Trocknen ein Düngemittel erhalten wurde, das 56 Einheiten Pflanzennährstoffe in einem N :  $P_2O_5$  :  $K_2O$ -Verhältnis von 16 : 16 : 24 enthielt. Der Filterkuchen wurde mit Wasser gewaschen, und die Waschwässer wurden in das Verfahren zurückgeführt. Das ausgefällte Calciumsulfat war praktisch frei von Syngenit und Pentasalz.

Zum Vergleich wurde ungemahlenes Marokkophosphat (33,4%  $P_2O_5$ ) der genannten Teilchengröße je Stunde in einer Menge entsprechend 100 Teilen  $P_2O_5$  je Stunde fortlaufend mit 277,5 Teilen Kaliumsulfat, 109,0 Teilen 98%iger Schwefelsäure, 304 Teilen 66%iger Salpetersäure und 600 Teilen zurückgeführter Filterwaschwässer und Rückgut bei 125°C in einer wie oben beschriebenen, mit Rührwerken ausgestatteten Reaktionsanlage und einer Verweilzeit von 20 Minuten in jedem Behälter umgesetzt. Die Sulfatkonzentration der flüssigen Phase wurde auf 10 Gewichtsprozent Sulfat gehalten. Das Calciumsulfat in der aus dem dritten Behälter ablaufenden Aufschlammung bestand aus Pentasalz ( $5 CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ ); diese Arbeitsweise führt somit zu wesentlichen Verlusten an Kalium.

Lediglich zu einem weiteren Vergleich wurde ungemahlenes Marokkophosphat (33,4%  $P_2O_5$ , Teilchengröße 16-Maschen-Sieb) entsprechend 100 Teilen  $P_2O_5$  je Stunde fortlaufend und je Stunde mit 277,5 Teilen Kaliumsulfat, 114 Teilen 98%iger Schwefelsäure und 304 Teilen 66%iger Salpetersäure sowie 600 Teilen Filterwaschwässern und Rückgut umgesetzt. Die Sulfatkonzentration in der flüssigen Phase wurde auf 12% gehalten. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 140°C in einer wie oben beschriebenen Vorrichtung aus drei Rührbehältern und unter Anwendung einer Verweilzeit von 20 Minuten in jedem Behälter durchgeführt. Die aus dem dritten Behälter überfließende Aufschlammung enthielt große Mengen nichtumgesetztes Marokkophosphat und Syngenit ( $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ ), so daß die Umsetzung des Rohphosphates nicht nur unvollständig, sondern auch mit wesentlichen Verlusten an Kalium verbunden war.

## Beispiel 7

Ungemahlenes Marokkophosphat (33,4%  $P_2O_5$ ) einer solchen Teilchengröße, das es durch ein 16-Maschen-Sieb (britischer Standard) hindurchging,

wurde je Stunde in einer Menge entsprechend 142 Teilen  $P_2O_5$  dem ersten Rührbehälter einer aus drei derartigen Behältern bestehenden und mit Überlauf arbeitenden Anlage, die auf 120°C gehalten wurde, mit einer Verweilzeit von 30 Minuten in jedem Behälter zugeführt. Dem ersten Behälter wurden auch je Stunde 459 Teile Kaliumsulfat, 1105 Teile 57%iger Salpetersäure und 1200 Teile Filterwaschwässer und Rückgut zugesetzt. Dem zweiten Behälter wurden je Stunde 150 Teile Kaliumsulfat zugesetzt. Die Sulfatkonzentration der flüssigen Phase der Aufschlammung wurde auf 2,5 Gewichtsprozent Sulfat einreguliert.

Nach dem Ablauf aus dem dritten Behälter wurde das ausgefällte Anhydrit auf einem umlaufenden Filter abfiltriert, und dem Filtrat wurden dann je Stunde 85 Teile wasserfreies Ammoniak zugesetzt. Nach dem Granulieren und Trocknen wurde ein Düngemittel mit einem N :  $P_2O_5$  :  $K_2O$ -Verhältnis von 1,5 : 1 : 2,32 erhalten. Das ausgefällte Calciumsulfat bestand im wesentlichen aus Anhydrit.

## Patentansprüche:

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mehrnährstoffdüngemitteln durch Aufschluß von Rohphosphaten mit etwa 40- bis 80gewichtsprozentiger Salpetersäure in Rührbehältern, Zusatz von Kaliumsulfat zu der erhaltenen Aufschlußlösung und fortlaufende Abziehung des Reaktionsproduktes aus dem Reaktionsbehälter sowie gegebenenfalls Abtrennung des ausgefällten Calciumsulfats von der Reaktionslösung, Neutralisierung derselben mit insbesondere Ammoniak, Granulierung und Trocknung des neutralisierten Produktes, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumsulfat der Rohphosphataufschlußlösung in solchen Mengen und mit solcher Geschwindigkeit zugesetzt wird, daß in der Aufschlußlösung eine lösliche Sulfatkonzentration von 0,5 bis 8%, insbesondere 1 bis 3%, aufrechterhalten wird und hierbei Reaktionstemperaturen von 90 bis 140°C, insbesondere von 120°C, eingehalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salpetersäure in einer Menge von 5 bis 15 Mol je Mol  $P_2O_5$  im Rohphosphat verwendet wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgemisch Schwefelsäure zweckmäßig einer Konzentration von 50 bis 100 Gewichtsprozent zugesetzt wird, wobei die Gesamtazidität der gemischten Säuren auf nicht weniger bemessen wird, als sie 5 Mol Salpetersäure je Mol  $P_2O_5$  im Rohphosphat entspricht, und die Salpetersäure in einer Menge von wenigstens 3 Mol je Mol  $P_2O_5$  im Rohphosphat verwendet wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeit des Zusatzes der Sulfationen so bemessen wird, daß diese nicht wesentlich über die Geschwindigkeit der Bildung der Calciumionen in dem Reaktionsgemisch hinausgeht und vorzugsweise der gesamte Kaliumsulfat und Schwefelsäure umfassende Sulfatzusatz auf nicht mehr als etwa 3,5 Mol je Mol  $P_2O_5$  im Rohphosphat bemessen wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des flüssigen Reak-

tionsproduktes und/oder der Waschflüssigkeiten aus der Arbeitsstufe der Abfiltration des Calciumsulfates der ersten Stufe des Verfahrens wieder zugeführt wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, 5  
dadurch gekennzeichnet, daß dem flüssigen Reaktionsprodukt Phosphorsäure zugesetzt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 542 957, 569 733,  
571 496, 851 807;  
österreichische Patentschriften Nr. 165 866, 204 576;  
französische Patentschriften Nr. 631 233, 663 215,  
690 013, 977 112, 999 066, 1 007 276;  
britische Patentschrift Nr. 615 476;  
USA.-Patentschrift Nr. 1 788 828.